

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **06-263707**

(43)Date of publication of application : **20.09.1994**

(51)Int.CI.

C07C251/86

C09K 9/02

G03G 5/06

(21)Application number : **05-077535**

(71)Applicant : **IDEMITSU KOSAN CO LTD**

(22)Date of filing :

12.03.1993

(72)Inventor : **NAGAO TOMOHIRO**

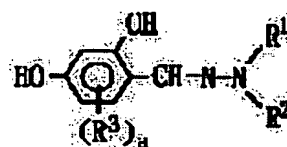
(54) HYDRAZONE DERIVATIVE AND ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a new hydrazone derivative useful as an electrophotographic organic photoconductive material and further as a charge-transport material for organic luminescent elements, a coloring matter for filters, a nonlinear optical material or a raw material for polymers.

CONSTITUTION: This hydrazone derivative is expressed by formula I [R1 and R2 are 1-10C alkyl, 6-18C (substituted)alkyl or aralkyl; R3 is halogen, 1-10C alkyl, alkoxy, alkylamino, dialkylamino, 6-18C (substituted)aryl, arylamino, bisaryl amino, bisaralkylamino, alkylaryl amino or 5-7C cycloalkyl; (a) is 0-3], e.g. 2,4-dihydroxybenzaldehyde-N,N-diphenylhydrazone expressed by formula II. The compound expressed by formula I is readily obtained by reacting an aldehyde compound expressed by

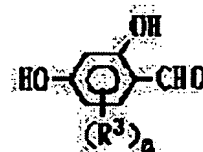
formula III with a hydrazine compound expressed by formula IV or a mineral acid salt thereof in a suitable solvent. The compound expressed by formula I is used as a charge-transport substance for a photosensitive layer in an electrophotographic photoreceptor having the photosensitive layer formed on an electrically conductive substrate.



I



II



III



IV

BEST AVAILABLE COPY

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.07.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other

than the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3497199

[Date of registration] 28.11.2003

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-263707

(43) 公開日 平成6年(1994)9月20日

(51) Int.Cl.⁵

C 0 7 C 251/86

C 0 9 K 9/02

G 0 3 G 5/06

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

9160-4H

B 7188-4H

3 2 2 9221-2H

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-77535

(22) 出願日 平成5年(1993)3月12日

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 長尾 知浩

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(74) 代理人 弁理士 穂高 哲夫

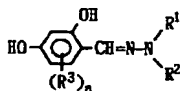
(54) 【発明の名称】 ヒドラゾン誘導体及びこれを用いた電子写真感光体

(57) 【要約】 (修正有)

子写真感光体。

【目的】 電子写真感光体用の有機光導電性材料として有用であり、有機発光素子用電荷輸送材料、フィルター用色素、非線型光学材料として有用性が期待され、高い重合活性を有し、重合体原料としても有用な新規なヒドラゾン誘導体、及びこれを用いた電子写真感光体を提供する。

【構成】

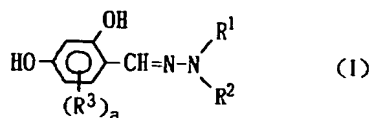


(R¹とR²は独立にC1～10のアルキル基或いはC6～18の(置換)アリール基若しくはアラルキル基、R³はハロゲン原子、C1～10のアルキル基、アルキシル基、アルキルアミノ基若しくはジアルキルアミノ基、C6～18の(置換)アリール基、アリールアミノ基、ビスアリールアミノ基、ビスアラルキルアミノ基若しくはアルキルアリールアミノ基或いはC5～7のシクロアルキル基、aは0～3の整数である。)のヒドラゾン誘導体、及び導電性基板上の感光層にこれを用いた電

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)

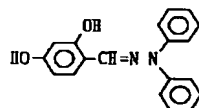
【化1】



(式中、R¹及びR²は各々独立に、炭素数1~10のアルキル基或いは炭素数6~18の置換又は無置換のアリール基若しくはアラルキル基であり、R³はハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、アルキコシル基、アルキルアミノ基若しくはジアルキルアミノ基、炭素数6~18の置換又は無置換のアリール基、アリールアミノ基、ビスアリールアミノ基、ビスアラルキルアミノ基若しくはアルキルアリールアミノ基或いは炭素数5~7のシクロアルキル基であり、aは0~3の整数である。)で表されるヒドラゾン誘導体。

【請求項2】 下記式

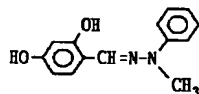
【化2】



で表される請求項1記載のヒドラゾン誘導体。

【請求項3】 下記式

【化3】

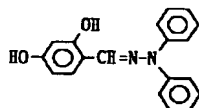


で表される請求項1記載のヒドラゾン誘導体。

【請求項4】 導電性基板上に感光層を設けた電子写真感光体において、該感光層の電荷輸送物質として請求項1記載のヒドラゾン誘導体を用いたことを特徴とする電子写真感光体。

【請求項5】 該ヒドラゾン誘導体が下記式

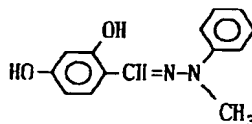
【化4】



で表されるものである請求項4記載の電子写真感光体。

【請求項6】 該ヒドラゾン誘導体が下記式

【化5】



で表されるものである請求項4記載の電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真用の有機光導電性材料として有用であるとともに、有機発光素子用電荷輸送材料、フィルター用色素、非線型光学材料としてもその有用性が期待される新規なヒドラゾン誘導体、及びそのヒドラゾン誘導体を電荷輸送物質として用いた電子写真特性に優れた電子写真感光体に関する。

【0002】

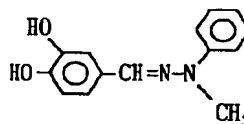
【従来の技術】 従来、電子写真方式に用いられる感光体の有機光導電性材料としては、ポリビニルカルバゾール、トリフェニルアミン誘導体、スチルベン化合物等、数多くの材料が提案されてきた。ここで、電子写真方式とは、光導電性の感光体をまず暗所でコロナ放電などにより帯電させ、そののち露光を行い、露光部のみの電荷を選択的に中和することにより静電画像、即ち潜像部を形成し、この潜像部をトナー等を用いた現像手段で画像を形成する方法を意味する。

【0003】 電子写真方式に用いる感光体に要求される特性としては、(1)暗所において適当な電位に帯電されること、(2)暗所における電荷の放電が少ないこと、(3)露光により速やかに電荷を放電すること、(4)繰り返し使用時の劣化が少ないこと、(5)温度、湿度の変化にともなう性能の変化が少ないこと等が挙げられる。しかし、従来の有機光導電性材料はこれらの要求を必ずしも満足するものではなかった。

【0004】 一方、公知のヒドラゾン誘導体として、Farmaco, Ed. Sel., 31(5), 334-441に下記式

【0005】

【化6】



の構造を有するヒドラゾン誘導体が、除草剤として有用性があることが述べられている。しかしながら、このヒドラゾン誘導体の光導電性に関する記載はなく、光導電性材料としての用途への適用可能性は知られていない。また、この化合物は、ジヒドロキシ化合物であるが、重合活性が極めて小さいことから重合体製造用モノマーとしての用途には適さず、その用途が限られるという難点がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、特に光導電性材料として有用であり、上記の要求特性を十分満足する感光体を実現するとともに、重合活性にも優れたヒドラゾン誘導体を提供することを目的とする。また、本発明の他の目的は、本発明のヒドラゾン誘導体を用いた電子写真特性に優れた電子写真感光体を提供することにある。

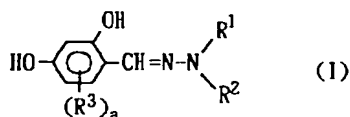
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定構造のヒドラゾン誘導体が光導電性及び高い重合活性を有することを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明は、下記一般式(1)

【0009】

【化7】



(式中、R¹及びR²は各々独立に、炭素数1～10のアルキル基或いは炭素数6～18の置換又は無置換のアリール基若しくはアラルキル基であり、R³はハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、アルキコシル基、アルキルアミノ基若しくはジアルキルアミノ基、炭素数6～18の置換又は無置換のアリール基、アリールアミノ基、ビスアリールアミノ基、ビスアラルキルアミノ基若しくはアルキルアリールアミノ基或いは炭素数5～7のシクロアルキル基であり、aは0～3の整数である。)で表されるヒドラゾン誘導体を提供するものである。

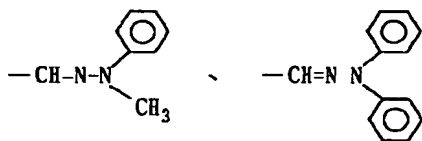
【0010】本発明のヒドラゾン誘導体は上記公知のヒドラゾン誘導体と構造的に近いものであるが、光導電性を有し、また重合活性が大きく、有用性の高いものである。

【0011】また、本発明は、導電性基板上に感光層を設けた電子写真感光体において、該感光層の電荷輸送物質として本発明のヒドラゾン誘導体を用いたことを特徴とする電子写真感光体も提供するのである。

【0012】本発明のヒドラゾン誘導体を示す一般式(1)中のヒドラゾノ基で好ましいものは、R¹及びR²がメチル基、フェニル基又はナフチル基、さらに好ましくはメチル基又はフェニル基であるものであり、なかでも下記式で表されるヒドラゾノ基が好ましい。

【0013】

【化8】



【0014】また、R¹及びR²の例である炭素数6～18の置換アリール基及びアラルキル基の置換基の例としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ジアリールアミノ基、ジアラルキルアミノ基、アルキルアリールアミノ基等が挙げられる。

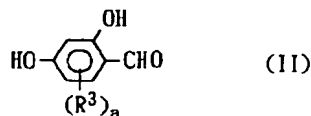
【0015】一般式(1)中のR³で好ましいものとしては、例えばメチル基、エチル基、メトキシ基、エトキ

シ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基及びジフェニルアミノ基が挙げられる。

【0016】本発明のヒドラゾン誘導体は、下記一般式(11)

【0017】

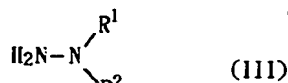
【化9】



(式中、R¹及びR²は上記と同じ意味を有する。)で表されるアルデヒド化合物と下記一般式(111)

【0018】

【化10】



(式中、R¹及びR²は上記と同じ意味を有する。)で表されるヒドラジン化合物又はその塩酸塩とを適当な溶媒中で反応させることにより、容易に得ることができる。

【0019】なお、本発明のヒドラゾン誘導体の製造に用いられる上記アルデヒド化合物は、フェノール誘導体をアルカリ溶液中でクロロホルムと反応させる方法(Reimer-Tiemann反応)、無水酢酸及び乾燥塩化水素をフェノール誘導体又はフェノールエーテル誘導体と反応させ、加水分解する方法(Gattermann-Koch反応)、アリールスルホンヒドラゾンの分解反応、アリールスルホンヒドラゾンを酸化し加水分解する方法、オキシ塩化リン存在下、フェノール誘導体とホルムアミドを反応させ、加水分解する方法(Vilsmeier反応)、フェノール誘導体とジフェニルホルムアミジンを反応させ、加水分解する方法、カルボン酸誘導体の還元、アルコール誘導体の酸化等、公知の方法を応用して合成することができる。

【0020】本発明のヒドラゾン誘導体を製造する上記反応に用いるヒドラジン化合物のアルデヒド化合物1モルに対する使用量の好ましい範囲は0.8～1.2モルである。

【0021】上記ヒドラジン化合物の塩酸塩としては、塩酸塩、硫酸塩等が挙げられる。

【0022】反応に用いられる溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のアルコール類、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、1,4-ジオキサン等のエーテル類、エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、酢酸等が挙げられる。溶媒の使用量としては、特に制限はない。

【0023】また、反応系としては、上記溶媒中に反応原料が溶解した溶液状態、又は反応原料が懸濁した懸濁

状態のいずれであってもよい。

【0024】反応は加熱することなく室温で十分に進行するが、反応を促進するために加温してもよい。好ましい反応温度は、使用する溶媒にもよるが、通常、80～120℃である。

【0025】また、上記反応は触媒なしでも十分に進行するが、酸触媒等を用いて反応を促進することもできる。上記反応に使用しうる酸触媒としては、例えば塩酸、硫酸等の鉱酸、酢酸等の有機酸が挙げられる。

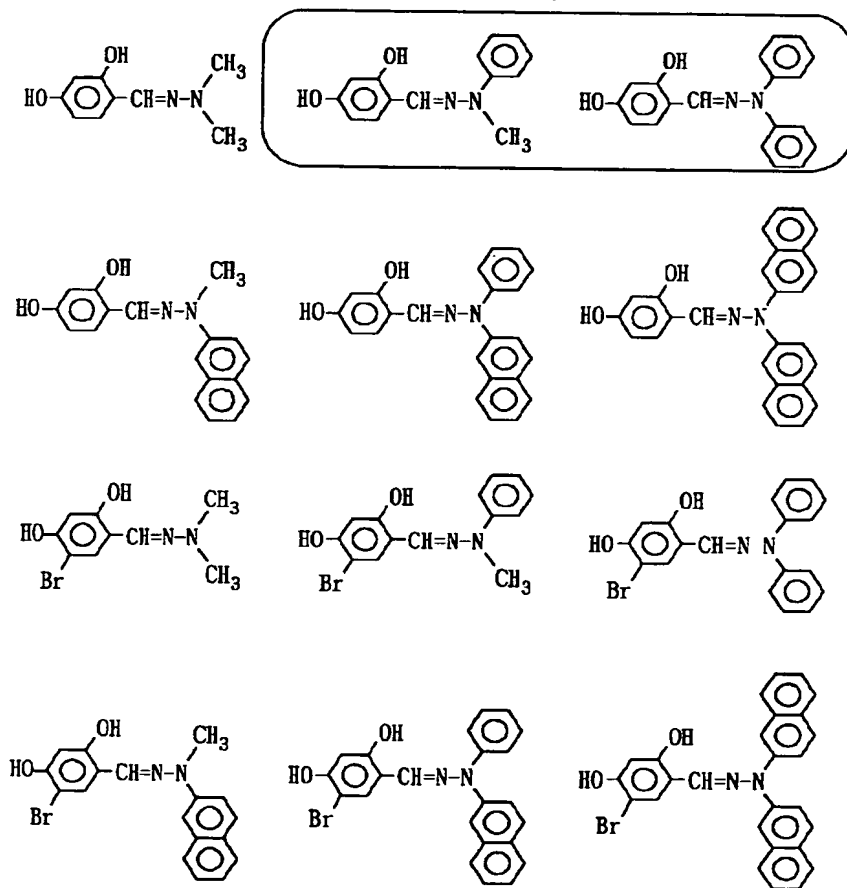
【0026】反応終了後は、析出した生成ヒドラゾン誘導体 10 の結晶を濾過したり、結晶として析出しない場合 *

*は、水等で希釈して生成した沈殿を濾取することにより、容易に目的とするヒドラゾン誘導体を回収することができる。また、このようにして回収されたヒドラゾン誘導体を再結晶、蒸留又はカラムクロマトグラフィー等により精製することにより、より純度の高い化合物として得ることができる。

【0027】本発明のヒドラゾン誘導体の例としては下記のもの挙げられ、なかでも特に四角で囲まれたものが好ましい。

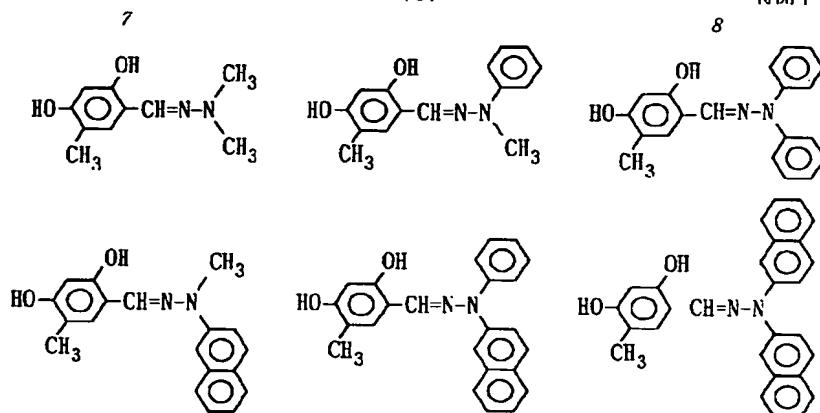
【0028】

【化11】



【0029】

【化12】



【0030】本発明のヒドラゾン誘導体は光導電性のみならず、高い重合活性を有する。従ってその用途はそのままの形態での光導電性材料としての用途に限られず、重合体合成の用途にも好適に使用することができる。例えば、このヒドラゾン誘導体にホスゲンなどの炭酸エステル形成性化合物を反応させることにより、容易に重合体を得ることができる。このようにして得られた重合体も光導電性を有し、広い分野で有用な素材として用いることができる。

【0031】本発明の電子写真感光体は、導電性基板上に感光層を設けた電子写真感光体であって、該感光層中の電荷輸送物質として本発明のヒドラゾン誘導体を用いたものである。

【0032】本発明の電子写真感光体は、上記のヒドラゾン誘導体を電荷輸送物質として用いている限り、公知の種々の形式の電子写真感光体はもとよりどのようなものとしてもよい。

【0033】本発明の電子写真感光体の例としては、積層型の電子写真感光体、即ち、感光層が、露光により電荷を発生させる電荷発生層と電荷を輸送する電荷輸送層との少なくとも2層を有する積層型の有機電子写真感光体や、感光層が電荷発生物質及び電荷輸送物質をバインダー樹脂に分散させた単一層からなる単層型の電子写真感光体が挙げられる。

【0034】積層型電子写真感光体としては、感光層中、電荷発生層上に電荷輸送層が積層されているものでもよく、また、電荷輸送層上に電荷発生層が積層されているものでもよい。また、必要に応じて表面層に導電性又は絶縁性の保護膜が形成されていてもよい。さらに、各層間の接着性を向上させるための接着層あるいは電荷のブロッキングの役目を果たすブロッキング層等の中間層などが形成されているものであってもよい。

【0035】本発明の電子写真感光体において、上記ヒドラゾン誘導体は、電荷輸送物質として1種単独で使用してもよいし、2種以上を組合せて用いてもよい。また、所望に応じて本発明の目的を阻害しない範囲で、他の電荷輸送物質を併用してもよい。

【0036】本発明の電子写真感光体に用いられる導電性基板材料としては、公知のものなど各種のものを使用することができ、具体的には、例えば、アルミニウム、真ちゅう、銅、ニッケル、鋼等の金属板、金属ドラム若しくは金属シート、プラスチックシート上にアルミニウム、ニッケル、クロム、パラジウム、グラファイト等の導電性物質を蒸着、スパッタリング、塗布等によりコーティングするなどして導電化処理を施したもの、金属ドラムの表面を電極酸化などにより金属酸化物処理したもの、あるいは、ガラス、プラスチック板、布、紙等の基板に導電化処理を施したものを等を使用することができる。

【0037】積層型電子写真感光体の電荷発生層は少なくとも電荷発生物質を有するものであり、この電荷発生層はその下地となる基板上に真空蒸着、スパッタ法等により電荷発生物質の層を形成せしめるか、又はその下地となる基板上に電荷発生物質をバインダー樹脂を用いて結着してなる層を形成せしめることによって得ることができる。バインダー樹脂を用いる電荷発生層の形成方法としては公知の方法等各種の方法を使用することができるが、通常、例えば、電荷発生物質をバインダー樹脂と共に適当な溶媒により分散若しくは溶解した塗工液を、所定の下地となる基板上に塗布し、乾燥せしめる方法等が好適に使用される。

【0038】前記電荷発生物質としては、公知のものなど各種のものを使用することができ、具体的には、例えば、非晶質セレン、三方晶セレン等のセレン単体、セレン-テルル等のセレンの合金、 As_2Se_3 等のセレン化合物若しくはセレン含有組成物、酸化亜鉛、 $CdS-Se$ 等の第Ⅰ族及び第Ⅴ族元素からなる無機材料、酸化チタン等の酸化物系半導体、アモルファスシリコンなどのシリコン系材料等の各種の無機材料、金属若しくは無金属フタロシアニン、シアニン、アントラセン、ビスアゾ化合物、ピレン、ペリレン、ピリリウム塩、チアピリリウム塩、ポリビニルカルバゾール、スクエアリウム顔料等の各種の有機材料等を挙げることができる。

【0039】なお、これらは、1種単独で用いてもよ

く、あるいは、2種以上を混合するなどして、併用することもできる。

【0040】前記電荷発生層におけるバインダー樹脂としては、特に制限はなく、公知のものなど各種のものを使用でき、具体的には、例えば、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアセタール、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリケトン、ポリアクリルアミド、ブチラール樹脂、ポリエステルなどの熱可塑性樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂を使用することができる。

【0041】次に、前記電荷輸送層は、下地となる基板上に、電荷輸送物質としての本発明のヒドラゾン誘導体をバインダー樹脂を用いて結着してなる層を形成することによって得ることができる。

【0042】この電荷輸送層の形成方法としては、公知の方法等の各種の方式を使用することができるが、通常、上記ヒドラゾン誘導体をバインダー樹脂と共に適当な溶媒に分散若しくは溶解した塗工液を、所定の下地となる基板上に塗布し、乾燥する方式などが使用される。

【0043】本発明において必要に応じて上記ヒドラゾン誘導体と併用することのできる電荷輸送物質としては、特に制限はなく、例えば、従来用いられている電子輸送性物質及び正孔輸送性物質がある。

【0044】本発明の電子写真感光体には、その性能を向上させるために従来使用されてきた種々の添加剤を電荷発生層、電荷輸送層に添加することができる。

【0045】これらの添加剤には、電子写真感度を改良するための分光感度増感剤（増感染料）、分光感度増感剤とは別に、繰り返し使用に対する残留電位の増加、帯電電位の低下、感度の低下を防止する目的の種々の化学物質、皮膜性を改良するための各種の可塑剤、界面活性剤、その他、酸化防止剤、カール防止剤、レベリング剤等がある。

【0046】具体的な増感染料としては、例えば、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット、ナイトブルー、ピクトリアブルー等で代表されるトリフェニルメタン系染料、エリスロシン、ローダミンB、ローダミン3R、アクリジンオレンジ、フラベオシン等に代表されるアクリジン染料、メチレンブルー、メチレングリーン等に代表されるチアジン染料、カプリブルー、メルドラブルー等に代表されるオキサジン染料、その他シアニン染料、メロシアニン染料、スチリル染料、ピリリウム塩染料、チオピリリウム塩染料等がある。

【0047】分光感度増感剤とは別に、繰り返し使用に対する残留電位の増加、帯電電位の低下、感度の低下を防止する目的の種々の化学物質の具体的な例としてはアントラキノン、1-クロロアントラキノン、ベンゾキノン、2,3-ジクロロベンゾキノン、ナフトキノン、

ジフェノキノン、4,4'-ジニトロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4-ニトロベンゾフェノン、4-ニトロベンザルマロンジニトリル、 α -シアノ- β -(p-シアノフェニル)アクリル酸エチル、9-アントラセニルメチルマロンジニトリル、1-シアノ-1-(p-ニトロフェニル)-2-(p-クロロフェニル)エチレン、2,7-ジニトロフルオレノン等の電子吸引性化合物が挙げられる。

【0048】可塑剤の具体的な例としては、ジメチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、トリフェニルフォスフェート、ジイソブチルアジベート、ジメチルセバケート、ジブチルセバケート、ラウリル酸ブチル、メチルフタリルエチルグリコレート、ジメチルグリコールフタレート等が挙げられる。

【0049】これら添加剤は一種単独で用いてもよいし、あるいは、二種類以上を混合するなどして併用してもよい。

【0050】前記電荷発生層、電荷輸送層形成の際に使用する前記溶媒の具体例としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール、酢酸エチル、エチルセロソルブ等のエステル、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジエチルホルムアミド等を挙げることができる。

【0051】これらの溶媒は、1種単独で使用してもよく、あるいは、2種以上を混合溶媒として併用してもよい。

【0052】各層の塗布は公知のものなど各種の塗布装置を用いて行なうことができ、具体的には、例えば、アプリケーション、スプレーコーター、バーコーター、チップコーター、ロールコーター、ディップコーター、ドクタブレード等を用いて行なうことができる。

【0053】単層型電子写真感光体の感光層は、少なくとも、電荷輸送物質として本発明のヒドラゾン誘導体、前記電荷発生物質及び前記バインダー樹脂を含有するものである。この感光層の形成方法としては公知の方法等各種の方法を使用することができるが、通常、例えば、電荷発生物質及び本発明のヒドラゾン誘導体をバインダー樹脂と共に上記のような適当な溶媒により分散若しくは溶解して得た塗工液を、所定の下地となる基板上に塗布し、乾燥せしめる方法等を好適に使用することができる。

【0054】本発明の電子写真感光体は、優れた電子写真特性を有し、特に、暗所において適当な電位に帯電され、また暗所における電荷の放電も少なく、露光により速やかに電荷を放電するものであり、各種の電子写真分

野に好適に利用することができる。

【0055】

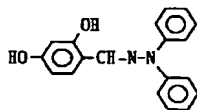
【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0056】実施例1

2, 4-ジヒドロキシベンズアルデヒド28gとジフェニルヒドラジン塩酸塩44gをエタノール500mlに溶解し、2時間加熱還流した。得られた反応液から溶媒を留去した後、生成物をクロロホルムから再結晶し、収量48gで回収した。得られた生成物を¹H-NMRスペクトルにより分析したところ、6.30(1H, d, J=2Hz)、6.39(1H, dd, J=8.2Hz)、7.8~7.4(11H, m)、7.77(1H, s)(いずれもppm)であり、下記の構造を有する2, 4-ジヒドロキシベンズアルデヒド-N, N-ジフェニルヒドラゾンであることが確認された。

【0057】

【化13】

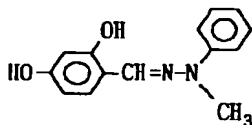


【0058】実施例2

2, 4-ジヒドロキシベンズアルデヒド28gと1-メチル-N-フェニルヒドラジン24gをエタノール500mlに溶解し、2時間加熱還流した。得られた反応液から溶媒を留去した後、生成物をクロロホルムから再結晶し、収量35gで回収した。得られた生成物を¹H-NMRスペクトルにより分析したところ、3.49(3H, s)、6.30(1H, d, J=2Hz)、6.38(1H, dd, J=8.2Hz)、7.8~7.4(6H, m)、7.73(1H, s)(いずれもppm)であり、下記の構造を有する2, 4-ジヒドロキシベンズアルデヒド-N-メチル-N-フェニルヒドラゾンであることが確認された。

【0059】

【化14】



【0060】実施例3

電荷輸送物質として実施例1で得られたヒドラゾン誘導体を用いて、電荷輸送物質：ビスフェノールAを原料とするポリカーボネート樹脂：塩化メチレンとテトラヒドロフランの混合溶媒：=1:1:8(重量比)の溶液を調製し、塗工液とした。アルミニウム製導電性基板上に形成されたオキシチタニウムフタロシアニンからなる電荷発生層(厚み約0.1μm)上に、この塗工液を浸漬塗工法により塗布、乾燥して電荷輸送層(厚み20μm)

m)を形成し、積層型電子写真感光体を作製した。塗工時において電荷輸送層が結晶化することはなかった。

【0061】得られた積層型電子写真感光体の電子写真特性の評価は、静電気帯電試験装置EPA-8100(株)川口電気製作所製)を用い、-6kVのコロナ放電を行い、初期表面電位(V₀)、照射(10Lux、5秒)後の残留電位(V₁)、半減露光量(E_{1/2})を測定して行った。

【0062】その結果、V₀=-865V、V₁=-5V、E_{1/2}=0.83Lux・secであり、良好な電子写真特性を示した。

【0063】実施例4

電荷輸送物質として実施例2で得たヒドラゾン誘導体を用いた以外は実施例3と同様な操作を行い、電子写真感光体の製造及び電子写真特性の評価を行った。

【0064】その結果、V₀=-843V、V₁=-3V、E_{1/2}=0.85Lux・secであり、良好な電子写真特性を示した。

【0065】実施例5

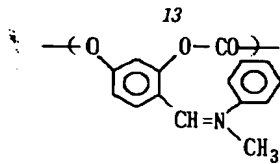
2, 4-ジヒドロキシベンズアルデヒド-N-メチル-N-フェニルヒドラゾン78.7gを6%水酸化ナトリウム水溶液550mlに溶解した溶液と、塩化メチレン250mlとを混合した。得られた混合液を攪拌しながら、冷却下、液中にホスゲンガスを950ml/分の割合で15分間吹き込んだ。次いで、この反応液を静置分離し、有機層に重合度が2~4であり、分子末端にクロロホルメート基を有するオリゴマーの塩化メチレン溶液が得られた。得られたオリゴマー塩化メチレン溶液に塩化メチレンを加えて全量を450mlとした後、2, 4-ジヒドロキシベンズアルデヒド-N-メチル-N-フェニルヒドラゾン25.4gを8%濃度の水酸化ナトリウム水溶液150mlに溶解した溶液と混合し、これに分子量調節剤であるp-tert-ブチルフェノール3.0gを加えた。次いでこの混合溶液を激しく攪拌しながら触媒として7%トリエチルアミン水溶液2mlを加え、28℃において、攪拌下、1.5時間反応を行った。反応終了後に反応生成物を塩化メチレン1リットルで希釈し、次いで水1.5リットルで2回、0.01規定塩酸1リットル、水1リットルで2回、の順で洗浄した。更に、有機層をメタノール中に投入することにより再沈精製を行った。このようにして得られた重合体は下記の繰り返し単位を有するポリカーボネートであり、塩化メチレンを溶媒とする0.5g/dlの溶液の20℃における還元粘度[η_{sp}/c]が0.81dl/gであった。

【0066】

【化15】

(8)

特開平6-263707



ポリカーボネート重合体は得られなかった。

【0068】

【発明の効果】本発明によれば、電子写真用の有機光導電性材料として有用であるとともに、有機発光素子用電荷輸送材料、フィルター用色素、非線型光学材料としてもその有用性が期待される新規なヒドラゾン誘導体を得られる。このヒドラゾン誘導体は光導電性を有するのみならず高い重合活性も有し、重合体合成の原料としても有用であり、広範な応用可能性を有する。また、このヒドラゾン誘導体を電荷輸送物質として用いた本発明の電子写真感光体は、優れた電子写真特性を有する。

【0067】比較例6

実施例5で用いた2,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド-N-メチル-N-フェニルヒドラゾン78.7gの代わりに3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド-N-メチル-N-フェニルヒドラゾン78.7gに変更した以外は実施例5と同様の操作を行った。しかしながら、ホスゲンガスを吹き込むに従い反応液はゲル化を起こし、

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.